Исследование процессов деградации оптических свойств мезои макропористого кремния при воздействии имитатором солнечного излучения

© В.С. Левицкий^{*¶}, А.С. Леньшин^{+¶¶}, П.В. Середин⁺, Е.И. Теруков^{*•}

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина),

197376 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Воронежский государственный университет,

394006 Воронеж, Россия

• Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 марта 2015 г. Принята к печати 9 апреля 2015 г.)

С использованием методов инфракрасной, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии были проведены исследования влияния воздействия солнечного излучения на состав поверхности мезо- и макропористого кремния с целью выяснения возможности их использования в качестве одного из материалов солнечной энергетики. Исследования проводились в лабораторных условиях с использованием имитатора солнечного излучения в режимах, близких к рабочим, для стандартных кремниевых солнечных элементов. Исследования показали в целом хорошее соответствие данных материалов для целей солнечной энергетики, при условии возможности устранения вредных эффектов, связанных с наличием термо- и фоточувствительных связей на поверхности наноматериалов, стандартными технологическими приемами.

1. Введение

В настоящее время активно разрабатываются и внедряются в производство новые наноматериалы на основе кремния для применения в различных устройствах. Так, например, нанокристаллы кремния в матрице аморфного кремния находят свое применение в солнечной энергетике в качестве активных и буферных слоев солнечного модуля [1,2]. Предпринимаются попытки применения различных видов пористого кремния в литий-ионных аккумуляторах нового поколения [3-5]. Для создания приборного качества наноматериалов на основе кремния необходимо контролировать изменения фазового состава, деформации кристаллической решетки, различные оптические параметры в жестко заданных технологических рамках. Такой метод контроля могут обеспечить различные оптические методы диагностики вследствие их неразрушающего воздействия на структуру исследуемых наноматериалов.

Одним из перспективных методов исследования является локальная рамановская спектроскопия высокого разрешения, позволяющая эффективно определять фазовое состояние материала [2,3,6].

Современные установки, предназначенные для исследования рамановских спектров, позволяют также регистрировать спектры фотолюминесценции (ФЛ). В солнечной энергетике рамановская спектроскопия используется для оценки размеров нанокристаллов кремния в аморфной матрице [2,7], а ФЛ служит дополнительным источником информации об оптических свойствах материала [8,9]. Данная работа посвящена исследованию воздействия имитатора солнечного излучения на функциональные характеристики мезо- и макропористого кремния с использованием методик рамановской и ИК-спектроскопии.

Методики изготовления и исследования образцов

Пористый кремний был получен двусторонним анодным электрохимическим травлением полированных с обеих сторон пластин монокристаллического кремния в растворах плавиковой кислоты в режиме постоянного тока с последующей промывкой в дистиллированной воде и изопропиловом спирте. Параметры анодирования и постобработка образцов для мезо- и макропористого кремния были одинаковыми. Различалась степень легирования исходных монокристаллических подложек и концентрация плавиковой кислоты в растворе электрохимического травления. Более подробно методики получения подобных образцов пористого кремния были описаны в работах [10,11]. Параметры получения образцов por-Si представлены в табл. 1. При этом для упрощения изложения материала образцы с порами диаметром менее 100 нм мы называем "мезопористыми", а с порами в диапазоне 100-200 нм — "макропористыми".

Известно, что в пористом кремнии в первые дни после его получения при взаимодействии с атмосферой могут происходить значительные изменения состава поверхности и функциональных характеристик [12]. Поэтому образцы пористого кремния были получены в течение одного дня и хранились до начала эксперимента в лабораторных условиях в течение 2 недель.

[¶] E-mail: lev-vladimir@yandex.ru

^{¶¶} E-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

Маркировка образца	Исходная пластина, удельное сопротивление <i>ρ</i> , Ом · см	Состав раствора травления	Размер пор по данным РЭМ, нм
"Мезопористый"	КЭФ (100), 0.3	$HF: C_3F_7OH: H_2O_2$ $HF: ((CH_3)_2NC(O)H): H_2O_2$	50 - 100
"Макропористый"	КЭФ (100), 1.0		100 - 200

Таблица 1. Параметры получения образцов por-Si

Изображения сколов образцов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Jeol JSM-7001F.

Рамановские спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре с использованием рамановского спектрометра LabRam HR800 "Horiba Jobin-Yvon", снабженного конфокальным микроскопом. В качестве источника возбуждения использовали Nd: YAG-лазер с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный луч был сфокусирован на образце в пятно диаметром ~ 1 мкм. Плотность мощности излучения на поверхности образца поддерживалась менее 5 кВт/см², чтобы избежать влияния лазерного воздействия на структуру. Предполагаемая глубина анализа составляла ~ 0.5 мкм. Регистрация рамановских спектров и спектров ФЛ проводилась до и после воздействия на образцы имитатора солнечного излучения ИС-160. Облучение образцов проводилось при поддерживаемой мощности излучения 1000 Вт/м², спектрального состава, близкого к солнечному, температуре $\sim 50^\circ {
m C}$, в течение 72 ч.

ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния были получены на ИК фурье-спектрометре Vertex70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Глубина исследования с помощью данной методики образцов пористого кремния на волновых числах до 2000 см⁻¹ не превышает 1.5 мкм, а в диапазоне 2000–4000 см⁻¹ не превышает 10 мкм. Таким образом, были получены данные о химических связях в пределах пористого слоя [10,11].

3. Результаты и их обсуждение

Растровые изображения скола образцов мезо- и макропористого кремния после воздействия имитатора солнечного излучения представлены на рис. 1. На стороне пластины пористого кремния, непосредственно подвергшейся воздействию имитатора ИС-160, по сравнению с тыльной стороной образца существенных изменений в морфологии обнаружено не было.

РЭМ-изображения исходных образцов макро- и мезопористого кремния, полученного по описанным выше методикам, без воздействия имитатора солнечного излучения, представлены в работах [10,13]. Значительных изменений в морфологии образцов по сравнению с необработанными не наблюдалось. Толщина пористого слоя образцов составляла ~ 10 мкм.



Рис. 1. РЭМ-изображения скола образцов мезо- (a) и макропористого кремния (b) после воздействия имитатора солнечного излучения.

На рис. 2 представлены ИК-спектры пропускания образцов мезо- и макропористого кремния спустя 2 недели после получения образцов.

В ИК-спектрах пропускания образцов мезопористого кремния присутствуют характерные для данного материала особенности [10,14], соответствующие колебаниям Si–Si (616 см⁻¹), Si–H_x (664, 804, 906, 2100–2250 см⁻¹), Si–O–Si (490, 1060–1170 см⁻¹). Кроме того, в спектрах образцов присутствуют полосы поглощения, соответствующие адсорбированному CO₂ (2360 см⁻¹), которые растут со временем хранения образцов на воздухе, O₂–Si–OH связям (~ 830 см⁻¹), Si–OH связи (3680 см⁻¹). Адсорбированные молекулы воды и следы загрязнения



Рис. 2. ИК-спектры макропористого (1) и мезопористого (2) кремния.

поверхности раствором травления и различной органикой (1300–1700 см⁻¹) проявляются достаточно слабо.

В спектре макропористого кремния, по сравнению с мезопористым кремнием, значительно менее выражены особенности, соответствующие связям Si–O–Si в области $1060-1170 \text{ см}^{-1}$ и Si–H_x, и сильнее проявляются особенности спектра, связанные с адсорбцией углекислого газа, молекул воды, и OH-радикалов из атмосферы. В то же время наличие особенности спектра в области волновых чисел $470-490 \text{ см}^{-1}$, где глубина анализа методом НПВО очень мала, может свидетельствовать о некотором присутствии оксида кремния на самой поверхности образца и его исчезновении в более глубоких слоях, что хорошо согласуется с полученными ранее результатами [11,13].

Поскольку данная работа проводилась совместно двумя научными организациями из разных городов, к сожалению, мы не можем привести ИК-спектры пропускания образцов, снятые непосредственно после воздействия имитатора солнечного излучения. Однако изменения состава и формы ИК-спектров образцов мезо- и макропористого кремния, а также нанопористого кремния с течением времени подробно были представлены нами в работах [10,11], в которых была показана тенденция к уменьшению интенсивности полос ИК-спектра, соответствующих связям кремний-кремний и кремний-водород, и увеличение интенсивностей полосы Si-O-Si в процессе длительного естественного старения. Кроме того, следует отметить, что опыты с воздействием источниками ультрафиолетового излучения малой мощности (такими как ультрафиолетовые светодиоды) в течение получаса на образцы пористого кремния не показали заметных различий ИК-спектров образцов непосредственно до и после воздействия.

Анализ рамановских спектров образцов пористого кремния проводился в сравнении со спектрами эталонных образцов: пластинами монокристаллического крем-

ния, предметного стекла, кристалла кварца и аморфного кремния (рис. 3, кривые *1–4* соответственно).

Спектр монокристаллического кремния (рис. 3, кривая 1) представлен одиночной линией с положением максимума на частоте 520.7 см⁻¹, которая соответствует трижды вырожденному оптическому колебанию симметрии F_{2g} , разрешенному в спектре первого порядка объемного кристаллического кремния. Полуширина этой фононной линии (~ 3 см⁻¹) характерна для линии монокристаллического кремния, обладающего высоким структурным совершенством.

Рамановские спектры образцов мезо- и макропористого кремния представлены на рис. 4. Измерения проводились через 2 недели после получения образцов.

Следует отметить, что спектры всех исследованных образцов (рис. 4) по форме полос аналогичны эталонному спектру монокристаллического кремния, при этом особенности, характерные для аморфного кремния и диоксида кремния, на спектрах не просматриваются.

В то же время из рис. 4 видно, что положение максимума линии *TO* мезопористого кремния (кривая *1*) сдвинуто в низкочастотную область (~ 4 см⁻¹) относительно монокристаллического кремния. Такое смещение может быть вызвано как упругими деформациями растяжения, возникающими в процессе электрохимического травления [15], так и эффектом фононного конфайнмента [16] при уменьшении размеров кристалла. Основываясь на результатах работ [15,16], были оценены значения возможных деформаций (~ 1.74 ГПа) и толщин стенок (~ 6 нм), при которых положение максимума линии *TO*-фонона кремния будет находиться при 517 см⁻¹.

В процессе моделирования рамановского спектра мезопористого кремния в среде *Labview* по методике, описанной в работе [17], также было получено зна-



Рис. 3. Рамановские спектры эталонных образцов: *1* — пластина монокристаллического кремния, *2* — предметное стекло марки ТУ 4320-012-29508133-09 MM-12003610 (помимо SiO₂ содержит примеси CaO, Na₂O и др), *3* — кристалл кварца, *4* — аморфный кремний.

Физика и техника полупроводников, 2015, том 49, вып. 11

Маркировка образца	До засветки сторона <i>А</i> , см ⁻¹	После засветки сторона A , см ^{-1}	До засветки сторона <i>В</i> , см ⁻¹	После засветки сторона B , см ^{-1}
Кристаллический (c-Si)	520.7	520.7	520.7	520.7
"Мезопористый"	516.2	518.0	516.8	517.8
"Макропористый"	520.3	520.6	520.4	520.6

Таблица 2. Сравнение положений максимумов рамановских полос образцов мезо- и макропористого кремния до и после воздействия источником искусственного солнца

чение диаметра кремниевых столбов ~ 6 нм. Несоответствие реальных размеров стенок, а фактически диаметра столбиков, пористого кремния (~ 50–100 нм) с рассчитанными (~ 6 нм) указывает на то, что изменения положения максимума линии *ТО*-фонона, скорее всего, вызваны деформациями. Ширина полосы *ТО*-фонона в рамановских спектрах образцов мезопористого кремния составила 6 см⁻¹, в образцах макропористого кремния ширина полосы *ТО* колебаний Si–Si совпадала с шириной полосы для эталонного кристаллического кремния 3 см⁻¹. Уширение указанной полосы в мезопористом кремнии мы также связываем с присутствием значительного количества структурных дефектов.

Положение максимума линии *TO* колебаний у макропористого кремния (рис. 4, кривая 2) тоже сдвинуто в низкочастотную область, но значительно слабее (менее $0.5 \,\mathrm{cm}^{-1}$, см. табл. 2). Модель фононного конфайнмента [16] начинает работать при сдвигах более $0.5 \,\mathrm{cm}^{-1}$ от монокристалла кремния, поэтому в рамках данной модели материал представляется как монокристалл. В то же время полученные значения деформаций для данных смещений (~ $0.13 \,\Gamma\Pi a$) представляются слишком малыми. Таким образом, полученные спектры образца макропористого кремния с точки зрения рамановской спектроскопии можно считать идентичными спектрам монокристаллического кремния.



Рис. 4. Рамановские спектры исследованных образцов: *1* — мезопористый *por*-Si, *2* — макропористый *por*-Si:ДМФА; *3* — *c*-Si.

Физика и техника полупроводников, 2015, том 49, вып. 11

Поскольку целью работы являлось установление влияния воздействия модельного направленного солнечного излучения на структуры пористого кремния, то на начальном этапе было необходимо исследование стабильности мезопористого и макропористого кремния при естественном старении в лабораторных условиях, без такого воздействия, как и исследование на воспроизводимость технологии получения образцов. Измерения рамановских спектров образцов макро- и мезопрористого кремния были проведены с двух сторон пластины пористого кремния, в различных точках. Первое измерение образцов пористого кремния проведено спустя 2 недели после получения образцов, второе спустя 3 недели. Рамановские спектры, полученные из разных точек на поверхности, с разных сторон образцов пористого кремния оказались эквивалентны и совпадают со спектрами, представленными на рис. 4. Неизменные положение максимума и ширина фононной линии показывают стабильность поверхности на воздухе при естественном старении в течение срока проведения измерений.

Исследования фото- и термостабильности образцов "мезопористого" и "макропористого" кремния на рабочих для альтернативной энергетики режимах проводились при воздействии на образцы имитатора солнечного излучения ИС-160 в течение 72 ч.

В процессе воздействия на образцы модельным источником солнечного излучения одна из сторон образца (A) подвергалась прямому воздействию света, вторая сторона (B) оставалась в тени. Температура в камере облучения составляла ~ 50°С. Рамановские спектры и спектры фотолюминесценции образцов до и после воздействия на них источником-иммитатором искусственного солнца представлены на рис. 5, a и b.

Рассматривая рис. 5, a и b, можно отметить, что положение максимума интенсивности ФЛ для обоих образцов находится \sim 700 нм, что соответствует наиболее часто встречающейся люминесценции пористого кремния [10,12]. Интенсивность ФЛ макропористого кремния была на порядок ниже, чем у мезопористого, что также находится в соответствии с нашими предыдущими работами [11,13].

После воздействия источником модельного солнечного излучения произошли значительные изменения в интенсивности ФЛ, а положение максимума осталось неизменным. На засвеченной стороне образцов интен-



Рис. 5. ФЛ и рамановские спектры мезопористого кремния (№ 3) (*a*) и макропористого кремния (№ 18) (*b*). *I* — до обработки; 2 - t = 72 ч при T = 50°С, темная сторона; 3 — после засветки с мощностью 1 солнце, t = 72 ч при T = 50°С.

сивность ФЛ снизилась в 5 раз для мезопористого кремния и в 6 раз для макропористого. Падение интенсивности ФЛ на незасвеченной стороне образцов составило 3 раза и 6 раз для мезо- и макропористого кремния соответственно. Одинаковое падение интенсивности ФЛ макропористого кремния на засвеченной и незасвеченной сторонах образца может свидетельствовать о слабой восприимчивости к воздействию прямого солнечного излучения в отличие от мезопористого Si.

На вставке в рис. 5, а и *b* представлены линии *TO*-фононов макропористого и мезопористого кремния соответственно. Положение максимумов рамановских полос мезо- и макропористого кремния и их сдвиг после воздействия имитатором солнца представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, положение максимума линии *TO*-фонона образца мезопористого кремния сместилось с 516.2 до 518 см⁻¹ для стороны, подвергавшейся засветке, и с 516.8 до 517.8 см⁻¹ для незасвеченной стороны образца. Как уже говорилось ранее, смещения вызваны упругими деформациями, которые, по-видимому, релаксируют от температуры.

При этом в спектрах, полученных от незасвеченной стороны образца, положение максимума линии кремния сместилось на 1 см^{-1} , что указывает на температурное влияние на структуру образца. В спектрах, полученных от засвеченной стороны образца, положение максимума линии кремния сместиловь на 1.8 см^{-1} , что связано с дополнительным влиянием засветки модельным источником излучения на структурные деформации материала. При этом ширина полосы *TO* колебаний Si–Si рамановского спектра ни у мезо-, ни у макропористого Si практически не изменилась.

4. Заключение

Таким образом, исследование образцов мезо- и макропористого кремния методами инфракрасной и рамановской спектроскопии показало, что макропористый кремний в целом по своему составу и по реакции на воздействие имитатором солнечного излучения в режиме, приближенном к режиму работы солнечного элемента, гораздо ближе к кристаллическому кремнию, чем мезопористый. В то же время наличие фотолюминесценции, хотя и относительно невысокой, с максимумом в области 600-700 нм у макропористого кремния может свидетельствовать о присутствии в его поверхностном слое определенного количества нанокристаллов кремния. При этом мы считаем, что одинаковое падение интенсивности ФЛ макропористого кремния со стороны образца, подвергнувшегося воздействию имитатора солнечного излучения, и с обратной, темной стороны образца может быть вызвано десорбцией под воздействием температуры адсорбированных на поверхности связей с образованием центров безызлучательной рекомбинации при общем сохранении состава и структуры образца. Процессы, связанные с окислением образцов макропористого кремния при воздействии имитатором солнечного излучения, не наблюдались.

Мезопористый кремний по своему составу сильнее отличается от кристаллического кремния, чем макропористый, и имеет более развитую поверхность, насыщенную различными типами связей, и в процессе воздействия на образец имитатором солнечного излучения наблюдаются небольшие структурные изменения. Положение полосы ТО-фонона в рамановском спектре мезопористого кремния становится ближе к кристаллическому, что, видимо, связано с окислением менее упорядоченного поверхностного слоя, которое также объясняет сдвиг положения полосы фотолюминесценции образцов в сторону меньших длин волн после обработки образцов [12]. Эффект большего снижения интенсивности фотолюминесценции мезопористого кремния на стороне, подвергшейся воздействию имитатором солнечного излучения, по сравнению с обратной стороной образца можно объяснить более комплексными процессами, чем у макропористого кремния. По-видимому, помимо тепловой десорбции OH^- и других физически адсорбированных связей, а также окисления образцов, протекающих одновременно с двух сторон образца, на подвергающейся воздействию имитатора стороне мезопористого кремния происходит дополнительное фотостимулированное разрушение и реконфигурация Si-H_x и O₂-Si-OH связей. Очевидно, что данный эффект при попытках применения мезопористого кремния в качестве одного из материалов солнечной энергетики следует учитывать и, по возможности, от него избавляться такими стандартными методиками обработки, как термический отжиг, нанесением пассивирующих, защитных покрытий и др.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. (проект № 740, задание № 3.130.2014/К) и гранта президента РФ МК-4535.2014.

Список литературы

- Г.М. Аблаев, А.С. Абрамов, И.А. Няпшаев, Y.K. Vygranenko, R. Yang, А.Y. Sazonov, М.З. Шварц, E.И. Теруков. ФТП, 49, 693 (2015).
- [2] А.В. Емельянов, А.Г. Казанский, П.К. Кашкаров, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, П.А. Форш, М.В. Хенкин, А.В. Кукин, М. Beresna, Р. Kazansky. ФТП, 46, 769 (2012).
- [3] Е.В. Астрова, Г.В. Ли, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, В.В. Жданов, С.И. Павлов, В.С. Левицкий, Е.И. Теруков, В.Ю. Давыдов. ЖТФ, 85, 52 (2015).
- [4] Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, Ю.В. Плесков, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова. ФТП, 40, 473 (2006).
- [5] Е.В. Астрова, Е.Ф. Федулова, И.А. Смирнова, А.Д. Ременюк, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. Письма ЖТФ, 37, 87 (2011).
- [6] В.И. Альмяшев, К.Г. Гареев, С.А. Ионин, В.С. Левицкий, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. ФТТ, 56, 2086 (2014).
- [7] М.В. Хенкин, А.В. Емельянов, А.Г. Казанский, П.А. Форш, П.К. Кашкаров, Е.И. Теруков, Д.Л. Орехов, Р. Roca i Cabarrocas. ФТП, 47, 1283 (2013).
- [8] S. Tardon, R. Brüggemann. J. Phys. D, 43 (11), 115 102 (2010).
- [9] Sergey N. Abolmasov, Pere Roca i Cabarrocas. J. Vac. Sci. Technol. A 33, 021 201 (2015).
- [10] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В. Середин, Б.Л. Агапов, Д.А. Минаков, В.Н. Ципенюк, Э.П. Домашевская. ЖТФ, 84, 70 (2014).
- [11] A.S. Lenshin, P.V. Seredin, B.L. Agapov, D.A. Minakov, V.M. Kashkarov. Mater. Sci. Semicond. Proc., 30, 25 (2015).
- [12] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, М.С. Смирнов, Э.П. Домашевская. ЖТФ, 82, 150 (2012).
- [13] В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, П.В. Середин, Б.Л. Агапов, В.Н. Ципенюк. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 9, 80 (2012).
- [14] V.P. Tolstoy, I. Chernyshova, V.A. Skryshevsky. Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films (John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-0-471-35404-8, 2003).

- [15] D. Naumenko, V. Snitka, M. Duch, N. Torras, J. Esteve. Microelectron. Engin., 98, 488 (2012).
- [16] H. Campbel, P.M. Fauchet. Sol. St. Commun., 58 (10), 739 (1984).
- [17] В.С. Левицкий. Изв. СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 3, 3 (2013).

Редактор А.Н. Смирнов

Investigation of degradation of the optical properties of meso and macroporous silicon exposed to solar radiation simulator

V.S. Levitskii, A.S. Lenshin+, P.V. Seredin+, E.I. Terukov*•*

* St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI" V.I. Ulyanov (Lenin),
197376 St. Petersburg, Russia
+ Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia
• loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In this paper were investigated the effect of exposure to solar radiation at the surface composition of meso- and macroporous silicon in order to clarify the possibility of using these materials as a material of solar energy using methods of infrared, Raman and photoluminescence spectroscopy. The studies were conducted in laboratory conditions using simulated solar radiation in near to the workers for the standard silicon solar cells. Studies have shown generally good agreement between these materials for solar energy, subject to the possibility of eliminating the harmful effects associated with the presence of heat and photosensitive bonds at the surface of nanomaterials, standard processing methods.